

## PENGARUH WAKTU DAN PERBANDINGAN Si/Al TERHADAP PEMBENTUKAN ZEOLIT A DARI ABU DASAR BEBAS KARBON DARI PLTU PT. IPMOMI DENGAN METODE HIDROTHERMAL

R. A. Syukuri Nikmah, Nurul Widiastuti\*, dan Hamzah Fansuri\*\*

Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Email: nurul\_widiastuti@chem.its.ac.id\*; h.fansuri@chem.its.ac.id\*\*

### ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan memanfaatkan abu dasar PLTU PT. IPMOMI, Probolinggo. Sintesis zeolit A dilakukan dengan metode hidrotermal langsung. Abu dasar mula-mula dikalsinasi pada suhu 800°C selama 4 jam untuk menghilangkan sisa karbon dari pembakaran batubara, kemudian dilarutkan dengan larutan basa alkali NaOH, NaAlO<sub>2</sub> dan air terdeionisasi dengan perbandingan molar 3,165 Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1,926 SiO<sub>2</sub>: 128 H<sub>2</sub>O. Kristalisasi hidrotermal dilakukan dengan variasi waktu (12-144 jam) dan rasio molar Si/Al (1; 1,2 dan 1,4). Berdasarkan hasil analisa XRD, jenis zeolit yang terbentuk berupa campuran zeolit A, X, P dan sodalit. Zeolit yang terbentuk paling dominan dengan berbagai variasi kondisi hidrotermal adalah zeolit A berstruktur orthorombik yang terbentuk pada suhu hidrotermal 160°C selama 24 jam.

**Kata kunci:** Abu dasar, hidrotermal, perbandingan Si/Al

### ABSTRACT

**INFLUENCES OF TIME AND RATIO OF Si/Al ON FORMATION ZEOLITE A FROM BOTTOM ASH CARBON FREE PLTU PT. IPMOMI WITH HYDROTHERMAL METHODS.** This study aimed to utilize bottom-ash PLTU PT. IPMOMI, Probolinggo. Synthesis zeolite A conducted with directly method of hydrothermal. Initially, bottom-ash calcined at temperature of 800°C during 4 hours for eliminating residu of carbon from baking of coal, then it was dissolved with alkali NaOH, NaAlO<sub>2</sub> and water deionization with comparison molar of 3.165 Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1.926 SiO<sub>2</sub>: 128 H<sub>2</sub>O. Crystallization of hydrothermal conducted by variation time (12-144 hours) and ratio molar of Si/Al (1; 1.2 and 1.4). The result XRD analysis showed that kinds form of zeolite is mixture of zeolite A, X, P and sodalite. The most form dominant of Zeolite with various variations condition hydrothermal is zeolite A with orthorombik structure which was formed at hydrothermal temperature of 160°C during 24 hours.

**Keywords:** Bottom-ash, hydrothermal, ratio of Si/Al

### PENDAHULUAN

Batubara merupakan bahan bakar potensial untuk Indonesia, namun penggunaan batubara sebagai sumber energi ini menghasilkan limbah abu yang bermasalah. Limbah abu tersebut dikenal dengan abu terbang (*fly-ash*) dan abu dasar (*bottom-ash*). Kedua abu ini mempunyai penyusun dasar struktur sama yaitu SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tetapi berbeda jumlah dan bentuk partikelnya. Komponen terbesar dari kandungan abu dasar yaitu oksida-oksida silikon, alumunium, besi dan kalsium. Komponen kimia dari abu dasar sebagian besar berfasa amorf, yaitu sekitar 66 sampai 88% berat. Sementara itu, fasa kristalin utama adalah silika (SiO<sub>2</sub>) dan Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Oleh karena itu, abu dasar memungkinkan untuk dimanfaatkan sebagai bahan dasar pembuatan zeolit.

Zeolit merupakan sekelompok mineral aluminosilikat terhidrasi dengan saluran dan rongga tertentu. Ruang kosong dalam rongga zeolit yang berisi kation dapat dipertukarkan dengan kation lain. Sifat ini dikenal dengan kapasitas tukar kation. Kemampuan zeolit sebagai penukar ion sebanding dengan konsentrasi ion Al<sup>3+</sup> dalam zeolit. Stabilitas kerangka kristal dari zeolit juga meningkat dengan penambahan perbandingan Si/Al. Oleh karena itu, zeolit yang berasal dari abu dasar yang berbeda dapat menghasilkan sifat kapasitas tukar kation yang berbeda pula berdasarkan konsentrasi Si dan Al yang dikandungnya

Berbagai jenis zeolit telah disintesis dengan bahan baku abu layang di antaranya zeolit X, zeolit A, zeolit P, zeolit Na-P1. Jenis zeolit yang dihasilkan tergantung pada komposisi

awal dan metode konversinya. Metode yang umum digunakan adalah *hidrothermal alkali treatment* yaitu memanaskan campuran abu dengan larutan alkali (KOH, NaOH dsb).

Pembuatan zeolit secara hidrotermal langsung memiliki tahapan yang lebih pendek daripada metode peleburan maupun ekstraksi, meskipun tingkat kemurniannya masih jauh lebih rendah jika dibandingkan dengan kedua metode tersebut. Penelitian-penelitian yang telah dikerjakan oleh Murayama, dkk (2008) dan Juan, dkk (2007) dengan menggunakan satu tahap suhu hidrotermal pada kisaran suhu 100°C - 180°C telah mampu mengkonversi abu layang menjadi zeolit, akan tetapi waktu hidrotermal yang dibutuhkan sangat lama untuk suhu rendah (100°C) dan membentuk zeolit dengan KTK rendah untuk suhu tinggi (180°C). Nikmah, dkk (2009) melaporkan bahwa suhu optimum untuk pembentukan zeolit dari abu dasar yaitu 160 °C, setelah dilakukan variasi suhu dari 100 °C - 160°C.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis zeolit dari abu dasar batubara PLTU Paiton secara hidrotermal langsung dengan variasi pengaruh waktu hidrotermal pada suhu 160 °C dan juga pengaruh perbandingan Si/Al. Kandungan sisa karbon tak terbakar yang relatif tinggi pada abu dasar dihilangkan terlebih dahulu sebelum di sintesis menjadi zeolit karena karbon memiliki pengaruh yang kuat terhadap berkurangnya efektifitas perubahan abu dasar menjadi zeolit.

## TINJAUAN PUSTAKA

Karena belum dilakukan kajian yang mendalam mengenai formula yang bersifat universal dan faktor-faktor yang mempengaruhi keberhasilan pembuatan zeolit dari abu dasar, maka digunakan prosedur yang serupa dengan pembuatan zeolit dari abu layang yang pernah dilakukan oleh para peneliti terdahulu yaitu metode hidrotermal langsung. Pembuatan zeolit secara hidrotermal langsung memiliki tahapan yang lebih pendek daripada metode peleburan maupun ekstraksi, meskipun tingkat kemurniannya masih jauh lebih rendah jika dibandingkan dengan kedua metode tersebut.

Beberapa kondisi dan hasil penelitian sintesis zeolit dari abu layang secara hidrotermal langsung dapat disajikan pada Tabel 1 dan 2. Tabel tersebut, menunjukkan jenis zeolit yang

dihasilkan berbeda-beda, meskipun digunakan jenis basa yang sama. Hal ini disebabkan adanya perbedaan komposisi kimia dan mineral abu layang maupun perbedaan kondisi sintesis.

Beberapa faktor yang mempengaruhi pembentukan zeolit yaitu suhu, rasio  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ , dan  $\text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$  dan lama reaksi. Nikmah, dkk (2009) telah melaporkan bahwa hasil variasi suhu dari 100 °C - 160 °C menunjukkan bahwa pada suhu 160 °C merupakan suhu optimum pembentukan zeolit berdasarkan data XRD dan SEM. Penelitian ini merupakan penelitian lanjutan yang mempelajari pengaruh waktu dan perbandingan Si/Al.

Peneliti terdahulu mensintesis zeolit A dengan proses hidrotermal pada suhu 100 °C. Proses kristalisasi dilakukan pada suhu 75 °C sampai 85 °C selama 2 sampai 3 minggu (Ojha, K., dkk, 2004). Makin lama waktu pertumbuhan kristal dan makin rendah suhu, maka ukuran kristal semakin besar. Jenis zeolit yang dihasilkan tergantung pada material awal yang digunakan, makin tinggi angka banding Si/Al akan menghasilkan campuran zeolit A dan zeolit X. Konsentrasi natrium dalam fasa larutan yang tinggi akan mengubah zeolit A ke bentuk zeolit *hidroksisodalite* (Chang dan Shih, 2000). Menurut Wang dkk (2008) proses pembentukan zeolit A, dilakukan pada suhu optimum 100 °C, waktu yang relatif pendek, konsentrasi basa yang rendah dan perbandingan molar Si/Al yang rendah yaitu pada range 1 sampai 1,4.

Robson (2001) melaporkan pembuatan zeolit A dengan cara mereaksikan secara stiokiometri abu dasar dengan NaOH, bubuk  $\text{NaAlO}_2$  dan air deionisasi hingga terbentuk perbandingan komposisi rasio molar  $3,165 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 1,926 \text{ SiO}_2 : 128 \text{ H}_2\text{O}$ . Campuran yang terbentuk kemudian diaduk selanjutnya dikristalkan secara hidrotermal dengan variasi suhu 80, 90, 100, 110 dan 120 °C selama waktu yang bervariasi mulai 4 sampai 24 jam serta variasi perbandingan rasio  $\text{Si/Al} = 1 ; 1,2 \text{ dan } 1,3$ . Setelah itu, larutan disaring dan endapan dicuci dengan air deionisasi hingga filtrat pH 10. Sampel kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 12 jam lalu dikarakterisasi dengan XRD dan SEM.

Penelitian-penelitian yang telah dikerjakan oleh Shih dan Chang (1996) dan Fukui dkk (2006) dengan menggunakan metode

hidrotermal langsung dengan variasi komposisi NaOH yang ditambahkan, menunjukkan bahwa penambahan bibit pada material untuk mendapatkan zeolit yang diinginkan dengan mempertimbangkan perbandingan rasio Si/Al dan pada kisaran suhu 38°C - 100°C mampu mengkonversi abu layang menjadi zeolit. Zeolit yang dihasilkan pada penelitian Shih dan Chang (1996) dan Fukui dkk (2006) adalah zeolit P, zeolit A dan faujasit. Zeolit P dihasilkan pada perbandingan rasio Si/Al > 1 dan pada suhu 80°C. Sedangkan zeolit A dan faujasite dihasilkan pada perbandingan rasio Si/Al < 1 dan terjadi pada suhu 38 °C (Shih dan Chang dkk, 1996).

## METODE PENELITIAN

Penghilangan sisa karbon yang masih tertinggal pada abu dasar dilakukan dengan mengkalsinasi abu dasar pada suhu 800°C selama 4 jam dalam atmosfir udara. Zeolit A dibuat berdasarkan metode yang dilaporkan oleh Robson (2001) dengan cara mereaksikan abu dasar dengan NaOH, bubuk NaAlO<sub>2</sub> dan air deionisasi dengan perbandingan komposisi rasio molar 3,165 Na<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1,926 SiO<sub>2</sub> : 128 H<sub>2</sub>O.

**Tabel 1.** Beberapa Kondisi dan Hasil Penelitian Sintesis Zeolit dari Abu Layang Secara Hidrotermal Langsung (Tanpa Penambahan Serbuk Silika/Alumina)

Peneliti	Tahun	Kondisi		Hidrotermal		Waktu Aging	Produk
		NaOH	Rasio NaOH: FA (g/mL)	Suhu	Waktu		
Shih & Chang	1996	2,8 M	1 : 2,5 %w	38 & 80°C	1 hari	1 hari, T ruang	P
Querol dkk	1996	0,5 M & 1 M	0,055 g/mL	150°C	8 – 24 jam	–	NaP1 & NaP
Amrhein dkk	1996	3 M & 2 M	1 : 8	100°C	72 jam	–	X & P
Hollman, dkk	1999	2 M	1 : 2,5	90°C	96 jam	–	NaP1, NaA & X
Poole, dkk	2000	2 – 6 M	10 – 40 g/1000 mL	40 – 85°C	4 – 72 jam	–	A & X
Querol, dkk	2001	2 M	1 : 2 & 1 : 18	150°C	8 – 24 jam	–	NaP1
Scott, J., dkk	2001	3, 4, & 5 M	1:10 & 1:6,7	90°C	24, 48, 72, & 96 jam	–	NaP1, sodalite, X, Phillipsite
Murayama, dkk	2002	1 – 4 M	1 : 4	120°C	3 & 24 jam	–	NaP & HS
Molino & Poole	2004	2,94; 3,52; 4,11; 4,70; 5,88 M	1; 1,2; 1,4; 1,6; 2,0	40 & 90°C	2, 8, 24, 72, 96 jam	1 hari distirrer pada T kamar	X
Elliot dan Zhang	2004	7 M	–	140°C	24 jam	–	A & P
Moutsatsou, dkk	2006	1 M	1 : 40; 1 : 20; 1 : 10; 1 : 6,7	90oC	24 jam	–	NaP1

**Tabel 2.** Beberapa kondisi dan hasil penelitian sintesis zeolit dari abu layang secara hidrotermal langsung (dengan penambahan serbuk Si/Al)

Peneliti	Tahun	Kondisi			Hidrotermal		Waktu Aging	Produk
		NaOH	Rasio NaOH: FA (g/mL)	Rasio Si/Al	Suhu	Waktu		
Shih, dkk	1996	2,8 M	1 : 2,5 %w	< 1	38 & 80°C	1 hari	1 hari, T ruang	A & Faujasit
Fukui, dkk	2006	1; 1,5; 2,5; 2; 3 & 5 M	1 : 25	Si = 0; 6,1; 8,2; & 16,3 g	100°C	6, 8, 12, & 24 jam	–	HS & Phillipsite
Wang, dkk	2008	1,67; 3,33; 5; & 6,67	1 : 10	2 – 2,4	100°C	190, 250, & 340 menit	–	A & X

Campuran yang terbentuk diaduk selama 24 jam dalam reaktor kemudian dipanaskan. Setelah itu, larutan disaring dan endapan dicuci dan dikeringkan. Kemudian sampel dikarakterisasi dengan metode difraksi sinar-X (XRD) untuk identifikasi kristalinitasnya, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk mengetahui morfologi partikel dan filtratnya diukur dengan ICP-AES untuk mengukur berapa konsentrasi Al dan Si yang terlarut. Waktu reaksi divariasikan antara 4 dan 24 jam dengan interval 4 jam pada suhu 160°C. Sementara itu, perbandingan rasio Si/Al juga divariasikan mulai dari 1 sampai 1,4 dengan interval 0,2.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengaruh Waktu Hidrotermal terhadap Pembentukan Zeolit

Dengan perbedaan waktu hidrotermal, fasa zeolit yang terbentuk yaitu fasa zeolit campuran. Seperti zeolit A, X, P dan sodalit. Berikut ini adalah hasil analisis XRD pada variasi waktu hidrotermal 12, 24, 72 dan 144 (Gambar 1).

Tampak pada Gambar 1 bahwa pada variasi waktu hidrotermal 12-144 jam, fasa zeolit yang terbentuk mempunyai fasa zeolit campuran yang serupa, yaitu zeolit A, X, P dan sodalit, tetapi yang membedakan adalah intensitasnya. Zeolit A yang terbentuk pada variasi waktu hidrotermal ini memiliki jenis struktur yang berbeda yaitu zeolit A dengan struktur ortorombik (A) dan struktur kubik (A).

Hasil sintesis fasa zeolit yang diamati dengan menggunakan teknik XRD menunjukkan bahwa zeolit A dengan struktur ortorombik masih mendominasi. Ini terlihat dengan adanya puncak dengan intensitas yang cukup tinggi. Selain itu, juga diidentifikasi adanya puncak zeolit A, X, P dan sodalit. Beberapa puncak fasa mullit dan kuarsa mulai hilang, namun masih nampak adanya puncak utama fasa mullit dan kuarsa dengan intensitas yang rendah. Selain itu, fasa amorf juga mulai berkurang. Fenomena ini ditunjukkan oleh makin berkurangnya *hump* pada  $2\theta = 5^\circ\text{--}35^\circ$  yang tergantikan dengan munculnya puncak baru. Hal ini menunjukkan fasa amorf berubah menjadi fasa kristal zeolit. Pada waktu hidrotermal 24, 72, dan 144 jam muncul puncak kristalisasi zeolit yang serupa dengan waktu hidrotermal 12 jam. Pada waktu hidrotermal 24 jam terjadi peningkatan pada beberapa puncak zeolit A, baik zeolit A

yang mempunyai struktur ortorombik (A) maupun struktur kubik (A). Pada hasil tersebut diamati juga adanya puncak baru yang muncul pada  $2\theta = 18,27^\circ$ , yang teridentifikasi adanya puncak zeolit X dan juga munculnya puncak-puncak baru pada  $2\theta = 26,76^\circ$  dan  $27,59^\circ$  yang teridentifikasi sebagai puncak zeolit P. Dengan adanya puncak baru ini, mengindikasikan bahwa fasa amorf berubah menjadi fasa kristal zeolit. Semakin lama waktu hidrotermal maka zeolit yang terbentuk semakin banyak dan semakin kristal.

Akan tetapi pada waktu hidrotermal 72 jam, zeolit A yang mendominasi pada kondisi waktu hidrotermal 12 dan 24 jam menunjukkan intensitas menurun, dimana intensitas tertinggi zeolit A selama 24 jam terletak pada intensitas 731,34 (cps) tetapi setelah kondisi hidrotermal 72 jam, intensitas tertinggi menurun yaitu pada intensitas 648,09 (cps). Intensitas puncak pada waktu hidrotermal 72 jam juga mengalami peningkatan intensitas pada beberapa puncak zeolit yang diikuti menurunnya intensitas pada beberapa puncak zeolit.

Pada waktu hidrotermal 144 jam juga menunjukkan semakin meningkatnya intensitas dan menurunnya intensitas zeolit pada beberapa puncak zeolit. Selain itu, pada kondisi waktu hidrotermal terbentuk zeolit yang baru yaitu zeolit P pada  $2\theta = 29,04^\circ$  diikuti dengan semakin menurunnya intensitas pada zeolit P pada  $2\theta = 26,76^\circ$  dan zeolit A (struktur ortorombik) bahkan habis melarut pada  $2\theta = 7,86^\circ, 10,77^\circ, 11,79^\circ, 31,26^\circ, 36,66^\circ, 38,05^\circ, 39,01^\circ, 41,43^\circ, 43,56^\circ$  dan  $44,75^\circ$  sedangkan zeolit A (struktur kubik), intensitasnya semakin tinggi. Meningkatnya intensitas zeolit X pada  $2\theta = 32,59^\circ$  dan juga intensitas kuarsa semakin tinggi pada  $2\theta = 40,11^\circ$ . Pada kondisi waktu hidrotermal 144 jam, muncul puncak baru yang belum teridentifikasi, yaitu pada  $2\theta = 35,71^\circ$  dan  $46,70^\circ$ .

Pada Gambar 1, tampak bahwa fasa kuarsa pada  $2\theta = 26,65^\circ$  yang semula mempunyai intensitas terkuat sebelum sampel abu dasar kalsinasi di sintesis menjadi zeolit, tetapi setelah mengalami proses hidrotermal baik pada variasi waktu hidrotermal 12-144 jam fasa kuarsa pada  $2\theta = 26,65^\circ$  habis terlarut membentuk zeolit, begitu pula pada  $2\theta = 20,89^\circ$  dan puncak mullit pada  $2\theta = 40,86^\circ$  melarut semua pada variasi waktu hidrotermal 12-144 jam, tetapi pada  $2\theta = 33,23^\circ$  dan  $35,26^\circ$  fasa mullit tetap ada

sampai akhir sintesis. Selain itu, juga terlihat pada waktu hidrotermal 144 jam masih terdapat fasa kuarsa dengan puncak yang cukup tinggi. Hal ini disebabkan pada saat proses hidrotermal berlangsung terjadi proses pelarutan fasa amorf sehingga mengakibatkan intensitas kuarsa bertambah, yang tampak pada  $2\theta = 40,10^\circ$ .

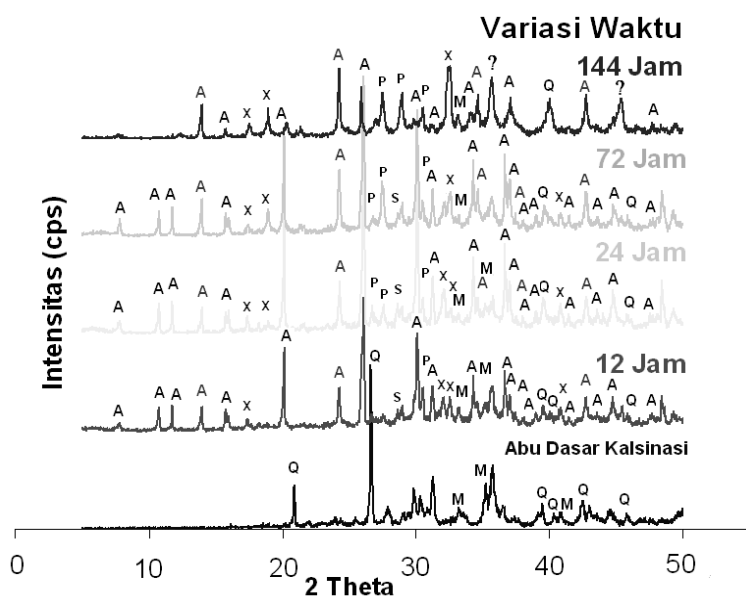
Dari Gambar 1, dapat disimpulkan bahwa produk zeolit yang dihasilkan intensitas optimum terletak pada kondisi waktu hidrotermal 24 jam, yang ditandai dengan intensitas tertinggi 731,34 (cps) pada  $2\theta = 26,08^\circ$ , sedangkan pada waktu hidrotermal 72 dan 144 jam menunjukkan menurunnya intensitas zeolit dan juga terdapat peningkatan intensitas zeolit pada beberapa puncak zeolit. Terlihat pada Gambar 1, bahwa zeolit A masih mendominasi fasa-fasa zeolit dengan jumlah puncak yang banyak daripada zeolit X, P dan sodalit.

Rentang waktu yang diperlukan dalam pembentukan suatu produk zeolit tertentu bersifat khas dan dipengaruhi oleh kondisi

reaksi. Zeolit A, X, P dan sodalit yang terbentuk pada kondisi suhu  $160^\circ\text{C}$  selama 12 jam mengalami peningkatan dan penurunan intensitas zeolit pada beberapa puncak zeolit, bahkan ada puncak zeolit yang melarut sama sekali. Lebih jelas lagi ketika sampai pada suhu  $160^\circ\text{C}$  dengan waktu kristalisasi 144 jam sodalit dan zeolit A sebagian tampak melarut dan digantikan oleh fasa zeolit lain, yaitu X dan P.

Sesuai dengan penelitian Molina & Poole, 2004, adanya pergantian fasa ini dikenal dengan transformasi fasa. Artinya, fasa yang tidak stabil akan digantikan oleh fasa yang lebih stabil (Barrer, 1982).

Fenomena ini juga didukung dengan data ICP-AES (*Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) yang diperoleh dengan menganalisa konsentrasi Si dan Al yang terdapat dalam filtrat hasil proses hidrotermal langsung. Hasil analisa konsentrasi Si dan Al serta perbandingan Si/Al dalam larutan hasil sintesis dapat ditunjukkan dalam Gambar 2 dan Gambar 3.



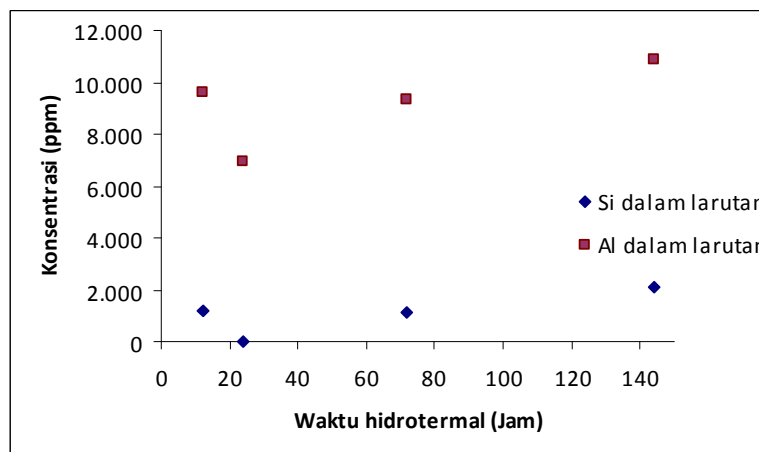
**Gambar 1.** Difraktogram Sinar-X : Abu dasar sesudah kalsinasi & hasil sintesis secara hidrotermal langsung dengan variasi waktu (12, 24, 72 & 144 Jam) Pada Suhu  $160^\circ\text{C}$  *Keterangan:* Q = Quartz ( $\text{SiO}_2$ ), PDF 46-1045, M = Mullite ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), PDF 15-0776, A = Zeolit A ( $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), PDF 44-0050, A = Zeolit A ( $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), PDF 42-0216; X = Zeolit X ( $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ ), PDF 39-0218, P = Zeolit P ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot 42.4.39\text{H}_2\text{O}$ ), PDF 43-0577, S = Sodalit ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} [\text{OH}]$ ), PDF 11-0401

Pada Gambar 2 dan Gambar 3 terlihat bahwa konsentrasi Si dan Al maupun perbandingan Si/Al terkecil terjadi pada kondisi hidrotermal pada suhu 160°C selama 24 jam. Hal ini menunjukkan bahwa semakin banyak Si dan Al yang terlarut membentuk zeolit dan semakin tinggi kristalinitasnya. Semakin kecil perbandingan hasil Si/Al yang diperoleh pada filtrat hasil sintesis zeolit, maka semakin banyak Si/Al yang bereaksi membentuk zeolit dan semakin tinggi kristalinitasnya. Hal ini tampak pada hasil uji XRD seperti yang tertera pada Gambar 1, dimana intensitas tertinggi terletak pada kondisi suhu 160°C selama 24 jam yaitu 731,34 (cps) pada  $2\theta = 26,08^\circ$  (Zeolit A, struktur ortorombik). Sedangkan pada kondisi suhu 160°C selama 144 jam, konsentrasi Si, Al maupun Si/Al paling tinggi diantara kondisi lainnya. Hal ini menunjukkan bahwa kelarutan Si dan Al lebih sedikit, yang ditandai dengan

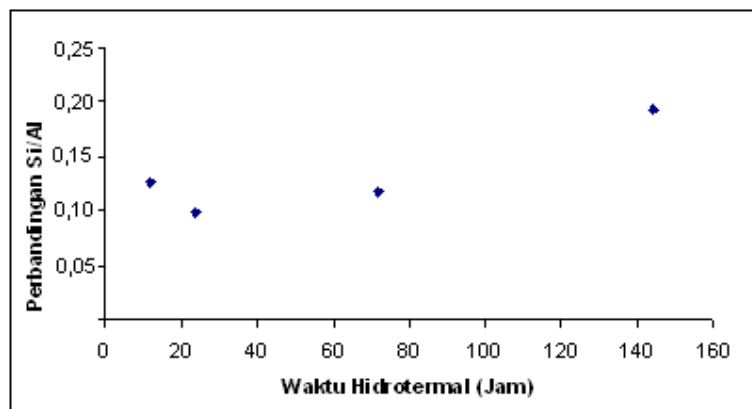
penurunan fasa zeolit bahkan dapat melarutkan fasa zeolit A dan meningkatnya fasa kuarsa yang tampak pada Gambar 1. Hal ini sesuai dengan pernyataan yang ditulis oleh Hidayati (2008) dan Muasyaroh (2008) bahwa suhu yang terlalu tinggi dengan waktu reaksi yang terlalu lama akan melarutkan fasa zeolit yang terbentuk.

Morfologi partikel padatan hasil sintesis abu dasar bebas sisa karbon secara hidrotermal langsung pada berbagai kondisi hidrotermal variasi waktu diamati dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) yang ditunjukkan dalam Gambar 4.

Hasil padatan sintesis abu dasar pada variasi waktu hidrotermal, terlihat bahwa pada semua hasil sintesis memiliki bentuk partikel



**Gambar 2.** Konsentrasi Si dan Al dalam larutan hasil sintesis pada berbagai waktu hidrotermal selama 160°C



**Gambar 3.** Perbandingan Si/Al dalam larutan hasil sintesis pada berbagai waktu hidrotermal selama 160°C

yang serupa yaitu berbentuk empat persegi panjang (ortorombik) lebih dominan dari bentuk partikel yang lain. Partikel yang dominan ini diindikasikan sebagai bentuk partikel zeolit A (struktur ortorombik) sesuai yang dipaparkan pada hasil XRD (Gambar 1). Dari Gambar 4 terlihat, bahwa partikel hasil padatan sintesis abu dasar bebas sisa karbon pada waktu hidrotermal 12 jam (Gambar 4a) memiliki bentuk morfologi ortorombik lebih sedikit daripada partikel hasil padatan sintesis abu dasar bebas sisa karbon pada waktu hidrotermal 24 dan 72 jam (Gambar 4b & 4c). Hal ini dapat diperkuat dengan hasil XRD (Gambar 1), bahwa zeolit yang mendominasi fasa mineral pada waktu hidrotermal 24 dan 72 jam yaitu zeolit A (struktur ortorombik).

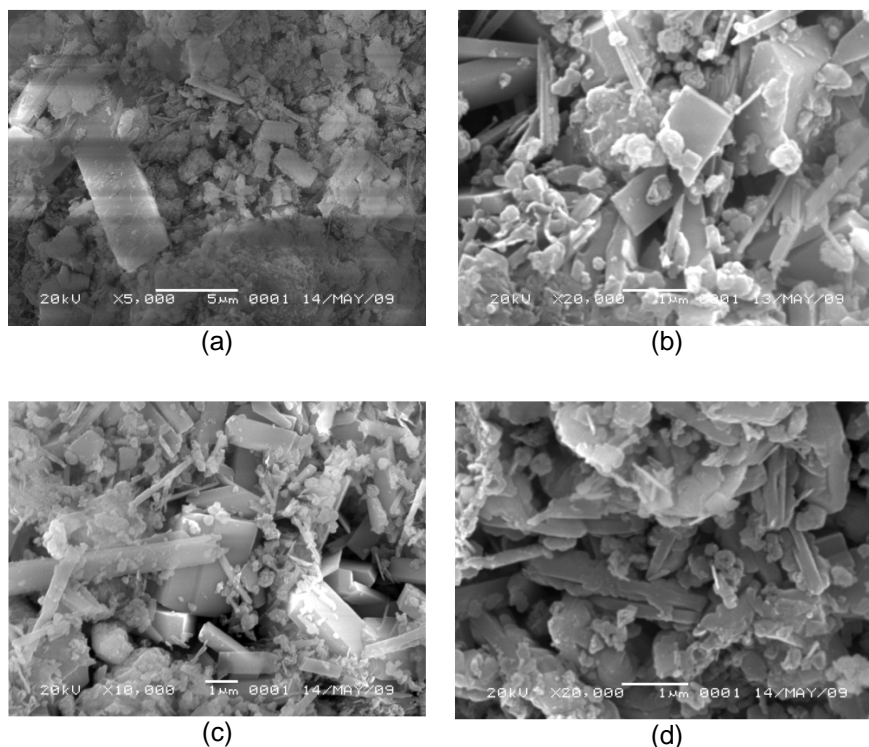
#### Pengaruh Perbandingan Rasio Si/Al terhadap Pembentukan Zeolit

Untuk mengetahui pengaruh perbandingan Si/Al terhadap pembentukan zeolit, sintesis dilakukan dengan memvariasikan perbandingan molar Si/Al terhadap komposisi rasio molar oksida awalnya 3,165 Na<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1,926 SiO<sub>2</sub> : 128 H<sub>2</sub>O,

sedangkan perbandingan Na<sub>2</sub>O dan H<sub>2</sub>O dibuat tetap.

Perbandingan rasio molar yang divariasikan yaitu perbandingan rasio molar Si/Al = 1; 1,2; dan 1,4. Setiap perbandingan rasio molar ini, dilakukan sintesis dengan kondisi waktu dan suhu hidrotermal yang sama, yaitu pada suhu 160°C selama 24 jam. Dengan perbedaan perbandingan molar Si/Al, pada sintesis yang dilakukan pada kondisi suhu hidrotermal dan waktu yang sama yaitu pada suhu 160°C selama 24 jam, maka fasa zeolit yang dihasilkan berupa zeolit campuran, yaitu zeolit A, X, P dan sodalit (Gambar 5).

Pada perbandingan rasio Si/Al = 1,2 dan 1,4 yang disajikan dalam Gambar 2, muncul puncak kristalisasi zeolit yang serupa dengan perbandingan rasio Si/Al = 1, pada suhu 160 °C selama 24 jam tetapi bedanya terletak pada intensitas. Pada perbandingan Si/Al = 1,2 terjadi penurunan intensitas hampir semua pada puncak zeolit A (struktur ortorombik) maupun peningkatan intensitas zeolit pada puncak zeolit A (struktur kubik). Begitupula, yang terjadi pada perbandingan Si/Al = 1,4. Karena zeolit A (struktur



**Gambar 4.** Foto SEM Partikel Hasil Padatan Sintesis Abu Dasar Bebas Sisa Karbon Secara Hidrotermal Langsung dengan dengan Kondisi Hidrotermal Variasi Waktu (a. 12 jam; b. 24 jam; c. 72 jam & d. 144 jam) pada suhu 160°C

ortorombik) merupakan fasa yang mendominasi daripada fasa zeolit yang lain, dimana pada Gambar 5 tampak bahwa zeolit A lebih tinggi intensitas difraksinya, sehingga variasi perbandingan rasio Si/Al yang memiliki intensitas difraksi yang optimum didapatkan pada rasio Si/Al = 1. Semakin tinggi perbandingan rasio Si/Al, maka intensitasnya semakin menurun tergantung pada jenis zeolit yang terbentuk. Untuk membentuk zeolit A juga pernah dilakukan oleh (Tanaka, dkk (2006) dan Chang dan Shih (2000), dengan rasio Si/Al = 1 dengan penambahan Al dari sumber lain ( $\text{NaAlO}_2$  oleh  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) pada abu layang.

Selain memperhatikan fasa zeolit yang terbentuk, pada Gambar 5 tampak beberapa puncak fasa mullit dan kuarsa mulai hilang namun masih juga nampak adanya puncak utama fasa mullit dan kuarsa dengan intensitas yang rendah. Selain itu, fasa amorf juga mulai berkurang. Fenomena ini ditunjukkan oleh makin berkurangnya *hump* pada  $2\theta = 5^\circ\text{--}35^\circ$  yang tergantikan dengan munculnya puncak baru. Hal ini menunjukkan fasa amorf berubah menjadi fasa kristal zeolit. Perubahan terhadap produk hidrotermal juga dapat diamati dengan menggunakan teknik ICP-AES (*Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) yang dilakukan terhadap filtrat hasil sintesis zeolit seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 6 dan Gambar 7.

Gambar 6 maupun Gambar 7 menginformasikan bahwa perbandingan Si/Al cenderung bertambah dengan bertambahnya rasio molar Si/Al. Ini mengindikasikan pelarutan Al dalam basa (NaOH) semakin besar hingga pada rasio perbandingan Si/Al = 1,4 dan semakin kecil ketika rasio molar dikurangi menjadi 1. Rendahnya konsentrasi Si yang digunakan untuk pembentukan zeolit dan semakin besar konsentrasi Al yang larut dalam basa (NaOH)

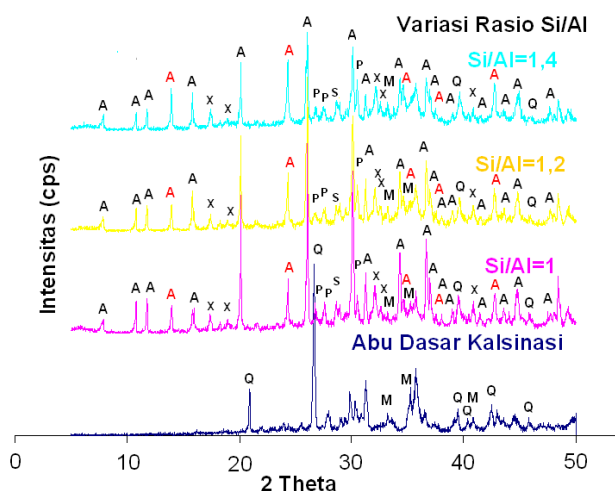
dipengaruhi oleh semakin bertambahnya rasio molar Si/Al yang digunakan. Semakin rendah perbandingan hasil Si/Al yang diperoleh pada filtrat hasil sintesis zeolit, maka semakin banyak Si/Al yang bereaksi membentuk zeolit dan semakin tinggi kristalinitasnya. Hal ini tampak pada hasil uji XRD seperti yang tertera pada Gambar 5.

Morfologi partikel padatan hasil sintesis abu dasar bebas sisa karbon secara hidrotermal langsung pada berbagai kondisi hidrotermal variasi perbandingan Si/Al (1; 1,2 dan 1,4) diamati dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) yang ditunjukkan dalam Gambar 8. Secara umum, foto SEM partikel hasil padatan sintesis abu dasar pada variasi perbandingan Si/Al tampak bahwa pada semua hasil sintesis tampak kristal tetapi juga ada bentuk partikel-partikel diatas sepertinya ditutupi oleh fasa lain yang diindikasikan sebagai fasa amorf dari abu dasar bebas sisa karbon. Diantara Gambar 8 terlihat paling amorf diantara perbandingan rasio Si/Al yaitu pada rasio 1,4. Hal ini sesuai dengan hasil XRD (Gambar 5), intensitas puncak hampir semuanya zeolit A (struktur ortorombik) menurun, sehingga tampak pada SEM partikel padatan dengan rasio Si/Al = 1,4 lebih amorf.

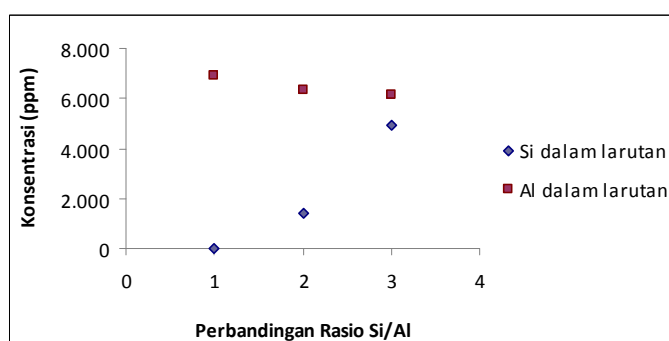
Foto SEM yang disajikan pada Gambar 6, memiliki bentuk partikel yang serupa yaitu berbentuk terlihat seperti empat persegi panjang (ortorombik) lebih dominan dari bentuk partikel yang lain. Partikel yang dominan ini, diindikasikan sebagai bentuk partikel zeolit A (struktur ortorombik) sesuai yang dipaparkan pada hasil XRD (Gambar 5).

Produk sintesis zeolit dalam penelitian ini merupakan tipe zeolit A tidak murni karena mengandung beberapa fasa zeolit yang terdiri dari Zeolit X, P dan Sodalit.

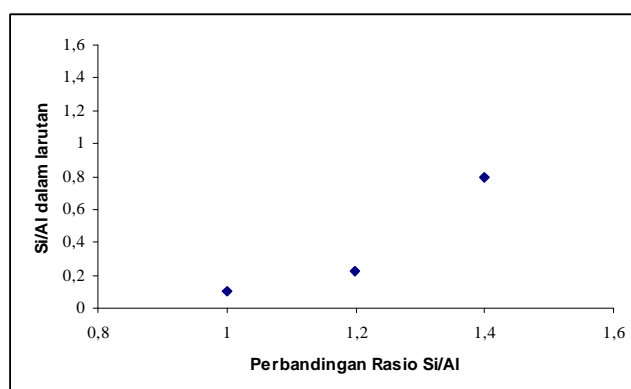




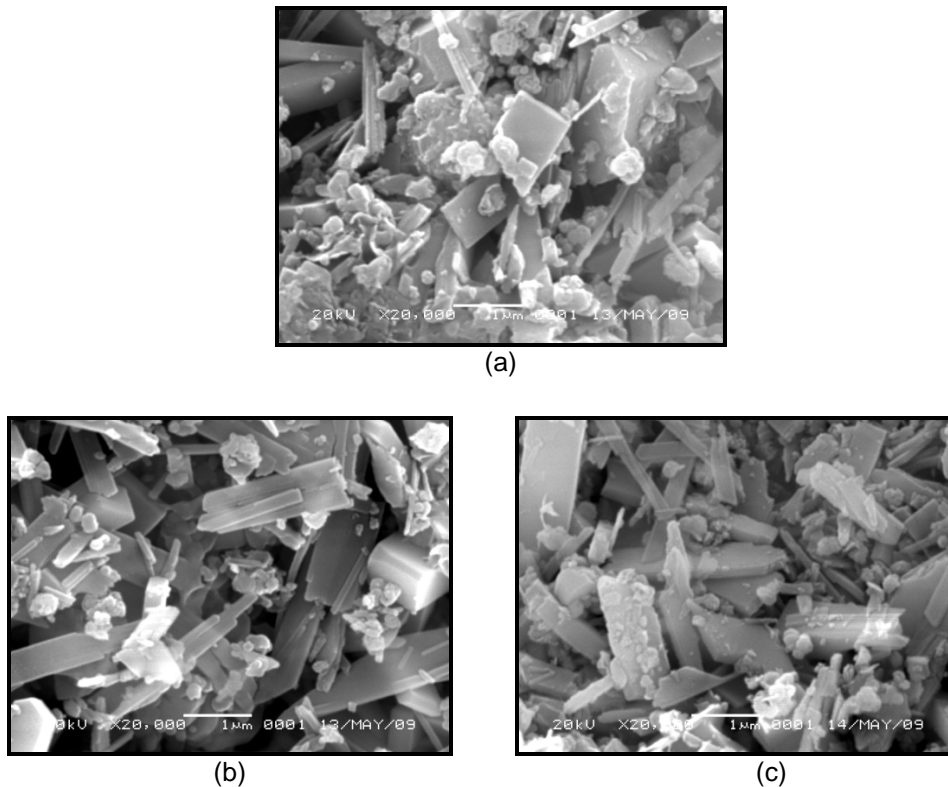
**Gambar 5.** Difraktogram Sinar-X : Abu Dasar (*Bottom Ash*) Sesudah Kalsinasi & Hasil Sintesis Secara Hidrotermal Langsung dengan Variasi Rasio Si/Al (1; 1,2 & 1,4) Pada Suhu  $160^{\circ}\text{C}$  & waktu 24 Jam. Keterangan: Q = Quartz ( $\text{SiO}_2$ ), PDF 46-1045, M = Mullite ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), PDF 15-0776, A = Zeolit A ( $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), PDF 44-0050, X = Zeolit X ( $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ ), PDF 39-0218, P = Zeolit P ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2 \cdot 71\text{O}_9 \cdot 42.4.39\text{H}_2\text{O}$ ), PDF 43-0577, S = Sodalit ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}[\text{OH}]$ ), PDF 11-0401



**Gambar 6.** Konsentrasi Si dan Al Dalam Larutan Hasil Sintesis Pada Berbagai Perbandingan Rasio Si/Al



**Gambar 7.** Perbandingan Si/Al Dalam Larutan Hasil Sintesis Pada Berbagai Perbandingan Rasio Si/Al



**Gambar 8.** Foto SEM Partikel Hasil Padatan Sintesis Abu Dasar Bebas Sisa Karbon Secara Hidrotermal Langsung dengan Variasi Rasio Si/Al (a. Si/Al =1; b. Si/Al = 1,2 & c. Si/Al = 1,4) Pada Suhu 160°C & waktu 24 Jam

Hal ini disebabkan karena metode dalam sintesis zeolit menggunakan metode hidrotermal langsung biasanya berupa campuran beberapa fasa yang secara termodinamis kurang stabil. Ketidakstabilan ini disebabkan oleh ketidakmurnian abu dasar sebagai bahan awal pembuatan zeolit, dimana komposisi kimia abu dasar juga mengandung unsur-unsur lain seperti Fe, Ca, Mg, K dan Mn.

Sifat dan jumlah kation logam yang ada berkontribusi secara signifikan pada stabilitas yang ditunjukkan oleh struktur zeolit tertentu. Hal serupa juga pernah dilakukan oleh Hidayati, 2008 dan Muasyaroh, 2008 dan Nafi'ah, 2008.

## KESIMPULAN

Jenis zeolit yang terbentuk berupa zeolit campuran, yaitu zeolit A, X, P dan sodalit. Zeolit yang terbentuk paling dominan dengan berbagai variasi kondisi hidrotermal yaitu zeolit A yang memiliki 2 struktur yang beda, yaitu ortorombik dan kubik. Zeolit A dengan

struktur ortorombik yang lebih dominan terjadi pada kondisi suhu hidrotermal 160°C selama 24 dengan rasio Si/Al = 1. Pada hasil variasi komposisi rasio molar Si/Al (1; 1,2 dan 1,4) menunjukkan bahwa semakin tinggi komposisi rasio molar maka intensitasnya semakin menurun. Intensitas tertinggi terletak pada puncak fasa zeolit A berstruktur ortorombik sehingga fasa zeolit A berstruktur ortorombik paling dominan.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Murayama, N., Yamamoto, H. dan Shibata, J. (2008), " Mechanisme of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash by Alkali Hydrothermal Reaction", *Int. J. Miner. Process*, Vol. 64, hal. 1-17.
2. Juan, R., Herna'ndez, S., Andre's, J., M., dan Ruiz, C. (2007), "Synthesis of Granular Zeolitic Materials with High Cation Exchange Capacity from Agglomerated Coal Fly Ash", *Fuel*, Vol. 1, hal 1-11.

3. Nikmah, Syukuri, R.A., Fansuri, H., dan Widiastuti, N., (2009), "Pengaruh Suhu Hidrotermal pada Sintesis Zeolit dari Abu Dasar Bebas Sisa Karbon secara Hidrotermal Langsung", Seminar Nasional Kimia XI, Surabaya.
4. Ojha, K. Pradhan, N. dan Samanta, A. N. (2004), "Zeolite from Fly Ash: Synthesis and Characterization", *Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences*, Vol. 27, No. 6, hal. 555-564
5. Chang, H.L. dan Shih, W.H. (2000), "Synthesis of Zeolites A and X from Fly Ashes and Their Ion-Exchange Behavior with Cobalt Ions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 39, hal. 4185-4191.
6. Wang, C.F., Li, J.S., Wang, L.J. dan Sun, X.Y. (2008), "Influence of NaOH Concentrations on Synthesis of Pure-form Zeolite A from Fly Ash Using Two-Stage Method", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 155, hal. 58-64.
7. Robson, H. (2001), "Verified Syntheses Of Zeolitic Materials", *Elsevier Science B.V.*, hal.179.
8. Chang, H.L. dan Shih, W.H. (1998), "A General Method for The Conversion of Fly Ash into Zeolites as Ion Exchange for Cesium", *Industrial Engineering Chemical Research*, Vol. 37, hal. 71-78.
9. Fukui, K., Nishimoto, T., Takiguchi, M. dan Yoshida H. (2006), "Effects of NaOH Concentration on Zeolite Synthesis from Fly Ash with a Hydrothermal Treatment Method", *Dept. Chemical Engineering*, Hiroshima University.
10. Molina, A. dan Poole, C. (2004), "A Comparative Study Using Two Methods To Produce Zeolites from Fly Ash", *Minerals Engineering*, Vol. 17, hal. 167-173.
11. Barrer, R.M. (1982), *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press Inc, London.
12. Hidayati, Ririn, E. (2008), *Sintesis Zeolit Dari Abu Layang Batubara: Kajian Pengaruh Waktu Hidrotermal Awal Terhadap Pembentukan Zeolit*, Tesis, FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
13. Muasyaroh, Dewi, (2008), *Pengaruh Suhu Hidrotermal Awal Terhadap Pembentukan Zeolit dari Abu Layang Batubara*, Tesis, FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
14. Tanaka, H., Eguchi, H., Fujimoto, S. dan Hino, R. (2006), "Two Step Process for Syntesis of a Single Phase Na-A Zeolit from Coal Fly Ash by Dialysis", *Fuel*, Vol.85, hal. 1329-1334.
15. Nafi'ah, Choirun, (2008), *Pengaruh Komposisi KOH pada Sintesis Zeolit dari Abu Layang Batubara*, Tesis, FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.